

Zárójelentés

a Szabályozott méretű, illetve nano részecskékkel társított polimerek előállítására és vizsgálatára: adhézió, módosítás, deformációs mechanizmusok című 43517 számú OTKA szerződés keretében végzett munkáról

1. Bevezetés

Kutatócsoportunk évek óta foglalkozik a heterogén polimer rendszerek, a polimer keverékek, töltőanyagot tartalmazó polimerek és szálerősítésű kompozitok tulajdonságait meghatározó törvényszerűségek vizsgálatával. A kutatás eredményei bebizonyították, hogy az ilyen rendszerek tulajdonságait négy tényező határozza meg: a komponensek jellemzői, az összetétel, a határfelületi kölcsönhatások és a szerkezet. Ezek a tényezők meghatározzák a külső terhelés hatására a kompozitban kialakuló feszültségeloszlást, a helyi feszültségmaximumok pedig a domináló mikromechanikai deformációs folyamatokat. A vizsgálatok felhívták a figyelmet a határfelületi kölcsönhatások jelentőségére és arra, hogy mind a kölcsönhatásokat, mind pedig a mikromechanikai deformációs folyamatokat jelentősen befolyásolja a töltőanyag szemcsemérete is. Az említett két tényező, a szemcseméret és a határfelületi adhézió módosításával kívánt tulajdonságokkal rendelkező kompozit állítható elő. Az elmúlt néhány évben nagyon megnőtt az érdeklődés a nanokompozitok iránt. Ezekben az anyagokban a határfelületek rendkívül nagyok, így a határfelületi kölcsönhatások jelentősége tovább nő. Az ipar is intenzíven érdeklődik az említett kérdések iránt, így azok vizsgálata mind tudományos, mind pedig gazdasági szempontból fontos. Az elmúlt négy évben folytattuk a korábban elkezdett munkát. Vizsgáltunk polimer keverékeket, töltőanyagot tartalmazó polimereket és szálerősítésű kompozitokat. A szakma, mind az ipar, mind pedig a tudomány, érdeklődése is folyamatosan változik. Ennek megfelelően kutatásainkat néhány, az érdeklődés középpontjába került területen nagyobb intenzitással végeztük, mint pl. a ma már hagyományosnak számító polimer keverékek vagy töltőanyagok területén. Ezzel összhangban az új területeken elért eredményeinkről nagyobb részletességgel számolunk be ebben a jelentésben és csak említjük az egyéb területeken végzett munkát. Felhívjuk a figyelmet a várható fejlődés irányaira és néhány nemrégiben indított témára.

2. Polimer keverékek

Annak ellenére, hogy a polimer keverékeket, és az ezek szerkezetét, valamint tulajdonságait meghatározó tényezőket régóta vizsgálják, a területen számos ellentmondás, tisztázatlan kérdés található. Az irodalom vizsgálata azt mutatta, hogy a polimer keverékek elegyíthetőségével foglalkozó elméletek és a keverékek tulajdonságai közötti kapcsolatok nem világosak, kevés munka foglalkozik ezzel a kérdéssel. Jól szemlélteti ezt a helyzetet egy 2000-ben megjelent kétkötetes monográfia [1]. Az első kötet a polimerek elegyíthetőségével foglalkozik, míg a második a keverékek előállításával és tulajdonságaival. Az első és második kötetben közölt fejezetek között gyakorlatilag semmiféle kapcsolat nincs, nem sikerült összekapcsolni a komponensek elegyíthetőségét a létrehozott keverékek tulajdonságaival. Korábbi munkánk során egy egyszerű modellt dolgoztunk ki, ami mennyiségi kapcsolatot állít fel a komponensek elegyíthetősége, szerkezete és mechanikai tulajdonságai között [2]. Az elmúlt periódusban több publikációban is foglalkoztunk ezzel a kérdéssel és különböző rendszereken iga-

zoltuk ezeknek az összefüggéseknek a helyességét [Szabó 2004, Fekete 2005, Földes 2005]. Együttműködésben vizsgáltuk a nagy- és ultranagymólsúlyú polietilének keverékeinek viselkedését és az eredmények azt mutatták, hogy a két polimer megfelelő arányú keveréke a komponensekénél kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkezik [Lim 2005].

3. Töltő- és erősítőanyagok

A legtöbb munkát ezen a területen végeztük és ennek megfelelően itt született a legtöbb publikáció is. Ennek több oka is van. Egyrészt ugrásszerűen megnőtt az érdeklődés bizonyos új anyagok iránt, amelyekkel mi is egyre többet foglalkozunk. Ezek közé tartoznak a rétegszilikát nanokompozitok, valamint a természetes szálakkal és faliszttal erősített polimerek. Másrészt egyre nagyobb figyelmet szentelünk az elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos mikromechanikai deformációs folyamatoknak. Új módszereket vezettünk be ezek vizsgálatára, valamint a címben is szereplő kontrollált méretű részecskék segítségével próbáljuk meg a deformációs folyamatok, valamint a kompozitok makroszkopikus tulajdonságai közötti kapcsolatokat feltárni.

3.1. Kölcsönhatás, szerkezet

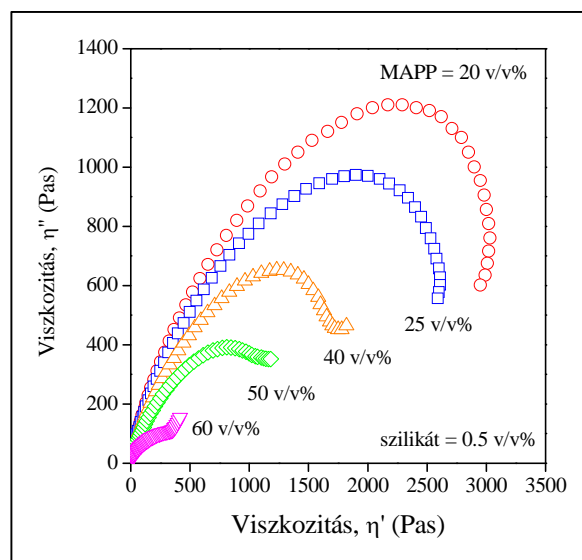
Amint azt a bevezetőben említettük a heterogén polimer rendszerek tulajdonságait jelentősen befolyásolják a határfelületi kölcsönhatások és a szerkezet. Direkt módszer nem létezik a kölcsönhatás erősségének meghatározására, általában modelleket használnak a becslésre. A töltőanyag felületi jellemzőinek inverz gázkromatográfiával történő meghatározása egyre jobban terjed. A meghatározott mennyiségekből a kölcsönhatás erőssége becsülhető. Átfogó kísérleti munkával és elméleti elemzéssel megállapítottuk, hogy a szerves töltőanyagok felületi feszültsége és a sav-bázis kölcsönhatásukra jellemző paraméterek milyen módon és körülmények között határozhatók meg [Fekete 2004]. Az elemzés azt is megmutatta, hogy melyek a jellemzésre legmegbízhatóbban alkalmazható paraméterek. A módszerrel meghatároztuk a töltőanyag felületkezelésére, a felületi jellemzők módosítására használt felületaktív anyagok adszorpcióját CaCO_3 töltőanyag felületén, valamint az adszorpciónak a felületi jellemzőkre gyakorolt hatását is [Móczó 2004]. A kidolgozott mérési, illetve számítási módszereket többek között természetes erősítőanyagok és nanokompozitokban felhasznált rétegszilikátok jellemzésére is használjuk. Tapasztalatainkat különböző szerves töltőanyagokkal módosított PP kompozitok vizsgálatában is kamatoztattuk, tanulmányoztuk a határfelületi kölcsönhatások, valamint a kompozit mechanikai tulajdonságai közötti összefüggéseket [Leong 2004]. Az általános hiedelemmel és a várakozásokkal szemben a töltőanyagot tartalmazó kompozitokban is különböző szerkezeti jelenségek léphetnek fel. Ezek egyike a töltőanyagok aggregációja, míg a másik az anizotropikus töltőanyagok orientációja. Az OTKA pályázat keretében vizsgáltuk az aggregátumok kialakulásának feltételeit és a kialakult szerkezet és a tulajdonságok kapcsolatát [Móczó 2003]. A munka folytatásaként reológiai módszert kívánunk kidolgozni az aggregátum kialakulásának detektálására és a szerkezet mennyiségi jellemzésére. Tapasztalatainkat a töltőanyagot tartalmazó hőre lágyuló műanyagok szerkezetével és tulajdonságaival kapcsolatos összefoglaló munkában tettük közzé [Pukánszky 2004].

3.2. Rétegszilikát nanokompozitok

A polimer mátrixú nanokompozitok legalább egy dimenzióban nanoméretű részecskéket, társítóanyagot tartalmaznak. A kis méretek következtében a kompozitban kialakuló határfelület rendkívül nagy, ami várhatóan szokatlan, új jellemzőket eredményez. A hazai gyakorlat és az ipari megvalósítás szempontjából leginkább érdekesnek a rétegszilikát nanokompozitok tűnnek. Ezek az anyagok egy polimer mátrixból állnak, amelyben a szilikát kb. 1 nm vastag és 100-500 nm kiterjedésű lemezei egymástól függetlenül oszlanak el. Az általános vélemények szerint ezek a kompozitok nagy potenciális lehetőségekkel rendelkeznek, amelyeket azonban eddig még nem sikerült realizálni. A kutatás rendkívüli intenzitással folyik ezen a területen és a sikeres fejlesztés valószínűleg nagy tudományos érdemeket és még nagyobb gazdasági hasznot hozhat. Az elmondottakból egyértelműen kiderül, hogy a társított polimerek előállítása és vizsgálata, valamint a tulajdonságaikat meghatározó legfontosabb tényezők a határfelületi kölcsönhatások, a szerkezet és az általuk meghatározott deformációs mechanizmusok felderítése ezen a területen az átlagosnál is nagyobb elméleti és gyakorlati jelentőséggel bír.

Az elmúlt években ezen a területen folyt a kutatás a legintenzívebben, amit az is mutat, hogy eredményeinket összesen 15 közleményben tettük közzé. Kezdetben a munka célja az volt, hogy megismerkedjünk ezekkel az új anyagokkal, meghatározzuk a szerkezetüket és tulajdonságaikat meghatározó legfontosabb tényezőket. Rétegszilikát kompozitokat készítettünk a legkülönbözőbb mátrixanyagokból, polipropilénből [Pozsgay 2004a, Ábrányi 2004], poli(vinil klorid)-ből [Pozsgay 2004b, Csapó 2004], poliamidból [Rác 2004, Miltner 2005, 2006, Choi 2006], valamint vulkanizált gumiból [Gatos 2005]. Ezeknek a vizsgálatoknak az eredményei rámutattak, hogy a polimer/rétegszilikát kompozitok szerkezete lényegesen bonyolultabb, mint ahogy azt vártuk és amit a legtöbb publikáció állít. Az exfoliált (delaminált) egyedi szilikát lemezek és a polimerrel duzzasztott, interkalált szilikát részecskék (taktoidok) mellett egyéb szerkezeti egységek is találhatóak a kompozitokban és ez a megállapítás gyakorlatilag minden mátrixpolimerben igaznak bizonyult.

A továbbiakban figyelmünket elsősorban a polipropilén (PP) mátrixú kompozitoknak szenteltük. Ezeknek az anyagoknak a gyakorlati jelentőségét növeli, hogy a PP az egyik legolcsóbb tömegműanyag, ami rendkívül jó tulajdonság/ár viszonyokat eredményez. Ugyanakkor polipropilénből még nehezebb nanokompozitot készíteni, mint a többi mátrixpolimerből a kedvezőtlen termodinamikai feltételek miatt; a lemezek közötti kölcsönhatás erősebb, mint a polimer és a szilikát rétegek közötti adhézió. A lemezek exfoliációját, nanokompozitok kialakítását funkcionális polimer, maleinsavval módosított polipropilén (MAPP) adagolásával segítik elő. Részletes vizsgálatok segítségével az irodalomban először megál-



1. ábra Szilikát háló kialakulása különböző MAPP tartalmú PP/rétegszilikát nanokompozitokban.

lapítottuk, hogy fizikai-kémiai kölcsönhatások mellett kémiai reakciók is lejátszódhatnak a nanokompozit előállításánál [Százdi 2005]. A szerkezet vizsgálata azt mutatta, hogy egyedi szilikát lemezek és duzzadt taktoidok mellett, általában az eredeti töltőanyag szemcsék is megtalálhatók a kompozitban és megfelelő körülmények esetén egy szilikát hálószerkezet is kialakulhat [Százdi 2006a]. Ez utóbbi kimutatására egy viszonylag egyszerű reológiai módszert javasoltunk [Ábrányi 2006]. A rotációs viszkoziméterrel oszcillációs módban felvett komplex viszkozitás komponenseinek ún. Cole-Cole [3] ábrázolása egy torzított félkörívet ad, ha a háló nem alakul ki, viszont ettől eltérő alakot, amennyiben létrejön a háló. A módszert szemlélteti az 1. ábra, amelyen különböző mennyiségű MAPP jelenlétében mért Cole-Cole diagramokat mutatunk be. Látható, hogy nagy MAPP tartalomnál a göbe visszahajlik, ami érzékenyen mutatja a háló megjelenését. A háló kialakulását TEM felvételek segítségével igazoltuk. A kompozitokban uralkodó kölcsönhatások jellemzése érdekében inverz gázkromatográfiával részletesen vizsgáltuk a szilikátok felületi jellemzőit [Kádár 2006]. Egy korábban kidolgozott modell [4] segítségével sikeresen becsültük meg az exfoliáció mértékét és megállapítottuk, hogy az lényegesen kisebb a vártnál és annál, amit az irodalomban állítanak [Százdi 2006b]. Végül együttműködésben vezető kompozitokat készítettünk polipirollal módosított rétegszilikátokból [Mravčáková 2006]. A továbbiakban folytatjuk a rétegszilikát nanokompozitok vizsgálatát, megkíséreljük a szerkezet és a kölcsönhatások mennyiségi jellemzését, vizsgáljuk az exfoliáció kinetikáját és megkísérelünk kapcsolatot teremteni a szerkezet és a tulajdonságok között.

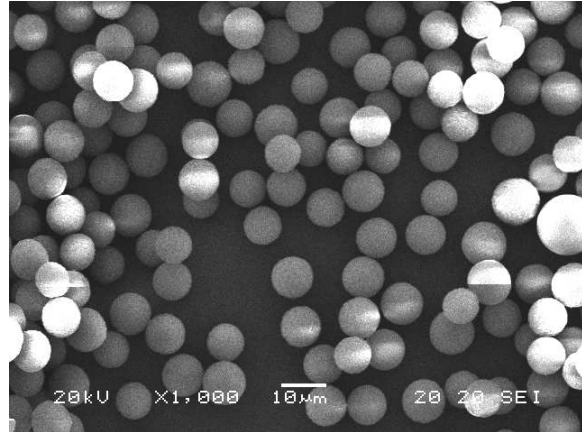
3.3. Szálerősítésű kompozitok

Korábban intenzív kutatást végeztük a szénszállal erősített kompozitokban uralkodó határfelületi kölcsönhatások meghatározására. Ehhez először részletesen jellemeztük a szénszál felületét, majd meghatároztuk a kölcsönhatást különböző mátrixpolimerekben. Megállapítottuk, hogy az elektrolitikusan oxidált szénszálak felületének kémiai összetétele és a szálak aktivitása szorosan összefügg, a szálak felületén kialakuló karboxil csoportok eredményezik a szénszál és epoxi gyanta közötti adhézió növekedését [Dányádi 2005]. A kölcsönhatásokat felületkezeléssel, kapcsolóanyagokkal módosítottuk és kimutattuk, hogy polikarbonátban nagyon kevés funkciós csoport található és a kölcsönhatás csak megfelelően megválasztott típusú és mennyiségű kapcsolóanyaggal növelhető [Dányádi 2003a és 2003b].

A tudományos közösség érdeklődésének megfelelően a szálerősítéssel kapcsolatos munkánk súlypontja az idő előrehaladtával jelentősen eltolódott a természetes szálakkal és faliszttal erősített kompozitok irányába. Kiterjedt mérésekkel megállapítottuk, hogy faliszttal erősített PP kompozitokban a határfelületi kölcsönhatások javítására alkalmazott MAPP jellemzői jelentősen befolyásolják a kompozit tulajdonságait, különösen ütésállóságát. MAPP jelenlétében a komponensek adhéziója jelentősen nő és a határfelületek elválása mellett megjelenik az erősítőanyag (fa) szemcsék törése is [Dányádi *Compos. Sci. Technol.*]. Nagy fatartalomnál a szemcsék aggregálódnak [Dányádi 2006a és 2006b]. Kísérletet tettünk arra, hogy a faliszt és a polipropilén mátrix közötti kölcsönhatást a szokásostól eltérő kezeléssel módosítsuk. Benzilezéssel új funkciós csoportokat alakítottunk ki a fa szemcsék felületén és vizsgáltuk a komponensek kölcsönhatását, illetve a kompozit tulajdonságait [Dominkovics 2006]. Megállapítottuk, hogy a kémiai kezelés a kölcsönhatást csökkenti, viszont mind a kezelt fa, mind pedig a kompozit vízfelvétele jelentősen csökkent, ami kedvező a gyakorlati alkalmazás szempontjából.

3.4. Mikromechanikai deformációs folyamatok

A töltőanyagot tartalmazó kompozitok tulajdonságait döntően befolyásolja a töltőanyag szemcsemérete. Számos megfigyelés arra utal, hogy bizonyos szemcseméretknél a tulajdonságoknak szélső értéke van [5]. A jelenségek vizsgálata érdekében ellenőrzött méretű töltőanyagokat kívántunk előállítani, de a kipróbált módszerek egyike sem hozta a várt eredményt. Végül nemzetközi együttműködés keretében sikerült hozzájutni szűk szemcseméret eloszlású modell-töltőanyaghoz (2. ábra), ami többek között lehetővé tette a töltőanyagot tartalmazó kompozitokban terhelés hatására végbemenő mikromechanikai deformációs folyamatok vizsgálatát is. Sikerrel alkalmaztuk ezeknek a folyamatoknak a tanulmányozására az akusztikus emisszió detektálását. A heterogenitások környezetében kialakuló lokális feszültségmaximumok hatására meginduló helyi deformációk egy része ultrahangot bocsát ki, melynek mérése lehetőséget ad a deformációs folyamatok követésére. Az ellenőrzött méretű PMMA részecskékkel készült polipropilén (PP) kompozitok vizsgálatával megállapítottuk, hogy a töltőanyag új deformációs folyamatot indít meg az anyagban, amelynek lefutása függ a szemcseméret eloszlás szélességétől. Korábbi, a térfogati deformáció módszerén alapuló megállapításunkkal ellentétben a határfelületek elválása a folyási feszültségnél kisebb terhelésnél indul meg, a folyási feszültség a maradó deformáció megjelenését jelzi [Renner 2005a és 2005b]. Poliamid nanokompozitokban és faliszttal erősített PP kompozitokon végzett vizsgálataink azt mutatták, hogy ezekben az anyagokban a részecskék törése is bekövetkezhet [Renner *Polym. Eng. Sci.*, Dányádi *Polym. Eng. Sci.*].



2. ábra Kontrollált méretű PMMA modell-töltőanyag.

4. Természetes alapú és biológiailag lebontható polimerek

A természetes szálak és a faliszt iránti érdeklődés egyik elsődleges oka, hogy ezek megújuló nyersanyagforrásból származnak, olcsók, jó tulajdonságokkal rendelkeznek és esetenként az is előny, hogy biológiai úton lebonthatók. Az elmúlt időszakban új témát indítottunk természetes alapú mátrixpolimerek és kompozitjaik előállítására és vizsgálatára. Ennek a kutatásnak az első lépéseként cellulóz acetát módosításával biológiailag lebontható polimert hoztunk létre és vizsgáltuk az előállítás körülményei, a polimer szerkezete és tulajdonságai közötti összefüggéseket [Vidéki 2005, Vidéki *J. Polym. Sci. Phys.*]. A biológiailag lebontható polimerek előállításának másik útja a természetben nagymennyiségben található keményítő módosítása lágúttal, hogy a hagyományos, a hőre lágúttó műanyagok feldolgozására használt módszerek alkalmazhatók legyenek az anyagra. A lágúttó keményítőt rétegszilikátokkal módosított tulajdonságaik javítása (mechanikai jellemzők, vízfelvétel) érdekében [Bagdi 2006a és 2006b]. Az eddig végzett kísérletek elsősorban az útkeresést célozták és ezeket a nehézségek ellenére folytatni kívánjuk.

5. Az eredmények hasznosítása

A kutatást fiatal kutatók bevonásával végeztük, a pályázatban részt vett több doktoráns, munkájukat pedig számos diplomázó hallgató segítette. Ezt már önmagában is jelentős eredménynek tekintjük, de elméleti eredményeinket a legtöbb esetben a gyakorlatban is alkalmazzuk, legtöbb téma vagy ipari kapcsolatok hatására indul, vagy az eredmények ott hasznosulnak. A töltőanyagok felületi jellemzésével és a töltőanyagot tartalmazó polimerek mikromechanikai deformációs folyamataival kapcsolatos vizsgálataink szorosan kapcsolódtak a Clopay Plastic Products (USA) céggel folytatott együttműködéshez. Töltőanyagot tartalmazó kompozitokat fejlesztettünk, illetve fejlesztünk a HCL Kft., illetve az Actual Kft. számára. Mikromechanikai deformációs folyamatokkal kapcsolatos előkísérleteket végeztünk a Yokohama Tire (Japán) cég számára is. A faliszttal erősített PP kompozitokra vonatkozó vizsgálatok egy részét Eureka (Ecoplast E2819), illetve OM K+F (KMFP 0041/2003) projekt keretében végeztük. Ezen a területen együttműködünk az Ongropack Kft-vel kukoricacsutka őrleményt tartalmazó PVC kompozitok tulajdonságainak javítására. 2007-ben poliolefin/rétegszilikát kompozitok gyakorlati hasznosíthatóságát vizsgáljuk egy alapanyaggyártó vállalattal együtt. A polimer keverékekkel kapcsolatos kutatás során szerzett ismereteinket műanyag hulladékok újrahasznosítása területén kamatoztatjuk (Németh és Tsa, Sealed Air). Több további együttműködésünk van különböző cégekkel, amelyek egy része elméleti tudásunk és eredményeink gyakorlati hasznosításához vezet.

6. Összefoglalás

A 43517 számú OTKA szerződés által nyújtott támogatás biztosította a lehetőséget a heterogén polimer rendszerek területén évek óta végzett munkánk folytatásához. A folyamatos kutatás néhány területen nemzetközi elismerést szerzett csoportunknak. Tapasztalatainkat összefoglaló cikkekben és könyvfejezetekben tesszük közzé [Pukánszky 2003 és 2005]. Ez vezetett oda, hogy felkértek bennünket az Eurofillers 2007 konferencia megrendezésére és számos meghívást kapunk egyéb konferenciákra. A folytonosság mellett a kutatás állandóan megújul. A nanokompozitokkal kapcsolatos néhány éve indított kutatás fontos új eredményekhez vezetett, de úttörő jellegűnek és nagyon fontosnak tartjuk a mikromechanikai deformációs folyamatokkal kapcsolatos kutatásainkat is. Munkánkban számos fiatal kutató vesz részt és kutatási eredményeink nagy része a gyakorlatban is hasznosul.

7. Irodalom

1. Paul, D.R., Bucknall, C.B.: *Polymer Blends*, Wiley, New York, 2000
2. Fekete, E., Pukánszky, B., Peredy, Z., *Angew. Makromol. Chem.* **199**, 87-101 (1992)
3. Cole, K.S., Cole, R.H. *J. Chem. Phys.* **9**, 341-351 (1941)
4. Pukánszky, B., Turcsányi, B., Tüdös, F., in *Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites*, ed. Ishida, H., Elsevier, New York, 1988, pp. 467-477
5. Molnár, Sz., Pukánszky, B., Hammer, C.O., Maurer, F.H.J., *Polymer* **41**, 1529-1539 (2000)